

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-111047

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl. C08L 9/02
C08K 3/04
C08K 3/36
C08K 5/13
C08K 5/17
C08L 27/06

(21)Application number : 08-222191

(71)Applicant : GOODYEAR TIRE & RUBBER
CO:THE

(22)Date of filing : 23.08.1996

(72)Inventor : HORVATH JAMES WALTER

(30)Priority

Priority number : 95 519494 Priority date : 25.08.1995 Priority country : US

(54) HEAT-RESISTANT BUTADIENE/ACRYLONITRILE-POLYVINYL CHLORIDE BLEND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a blend exhibiting excellent heat-resistance over a long period and having excellent thermal aging performance and compressing set resistance by compounding an acrylonitrile/butadiene copolymer bonded with an antioxidant with a polyvinyl chloride having an ultra-high molecular weight.

SOLUTION: The objective resin has a heat-resistance of 135° C and contains (A) 75-25wt.% of a polyacrylonitrile/butadiene containing 28-33wt.% of acrylonitrile and stabilized by a bonded antioxidant and (B) 25-75wt.% of a polyvinyl chloride having an intrinsic viscosity of >1.5 in cyclohexane at 30° C. The component A can be produced usually by dissolving a monomer bonded with an antioxidant such as N-(4-anilinophenyl)methacrylamide in a small amount of acrylonitrile, pouring the solution into a polymerization solution of acrylonitrile and butadiene with a pump and polymerizing the monomers.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-111047

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/02	L B J		C 0 8 L 9/02	L B J
C 0 8 K 3/04	K C T		C 0 8 K 3/04	K C T
	K C X		3/36	K C X
	K D C		5/13	K D C
	K D G		5/17	K D G
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平8-222191	(71)出願人	590002976 ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバ ー・カンパニー THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY アメリカ合衆国オハイオ州44316-0001, アクロン, イースト・マーケット・ストリ ート 1144
(22)出願日	平成8年(1996)8月23日	(72)発明者	ジェイムズ・ウォルター・ホーヴァス アメリカ合衆国オハイオ州44221, カヤホ ガ・フォールズ, マークハム・アベニュー 881
(31)優先権主張番号	5 1 9 4 9 4	(74)代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名) 最終頁に続く
(32)優先日	1995年8月25日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

(54)【発明の名称】 耐熱性のブタジエン／アクリロニトリル－ポリ塩化ビニルブレンド

(57)【要約】

【課題】 熱老化性能の良好なアクリロニトリル／ブタジエンブレンドを提供する。

【解決手段】 普通は1.5よりも大きく、約1.7までの高い極限粘度を有するポリ塩化ビニルと酸化防止剤結合アクリロニトリル／ブタジエンからなる本発明の組成物は、従来のニトリルゴム・ポリ塩化ビニルブレンドで得られるよりも熱老化性能が優れている。酸化防止剤結合アクリロニトリル／ブタジエン重合体は、好ましくは28～33重量%のアクリロニトリルを含有し、かつ酸化防止剤結合アクリロニトリル／ブタジエン重合体はブレンドの約10～約90%を構成し、普通は75～25%の量が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 135℃の耐熱性を示す、酸化防止剤が結合して安定化されたポリアクリロニトリル／ブタジエンとポリ塩化ビニルとのポリマーブレンドであって、前記ポリアクリロニトリル／ブタジエンは28～33重量％のアクリロニトリルを含有し、そしてブレンド中に約75～25重量％の量で存在し、また前記ポリ塩化ビニルはシクロヘキサン中、30℃で1.5よりも大きい極限粘度を有し、そしてブレンド中に約25～約75重量％の量で存在していることを特徴とする上記のブレンド。

【請求項2】 過酸化物系硬化剤又は硫黄供与性硬化剤で硬化された、請求項1に記載のブレンド。

【請求項3】 ポリ塩化ビニル重合体を約50～約10％、アクリロニトリル／ブタジエン重合体を約50～約10％含有している、請求項1に記載のブレンド。

【請求項4】 鉱物系充填剤が重合体の重量に基づいて約5～50重量％添加されている、請求項1に記載のブレンド。

【請求項5】 充填剤がカーボンブラックである、請求項4に記載のブレンド。

【請求項6】 シリカが充填されている、請求項4に記載のブレンド。

【請求項7】 121℃の耐熱性を示す、酸化防止剤が結合して安定化されたポリアクリロニトリル／ブタジエンとポリ塩化ビニルとのポリマーブレンドであって、前記ポリ塩化ビニルはASTM法D1243-66で測定して約1.6以上の極限粘度を有し、前記アクリロニトリル／ブタジエン重合体は熔融ブレンド中に約90～10重量％の量で存在していることを特徴とする上記のブレンド。

【請求項8】 硫黄硬化剤で硬化された、請求項7に記載のブレンド。

【請求項9】 ポリ塩化ビニルを約50～約10％、アクリロニトリル／ブタジエン重合体を約50～約10％含有している、請求項7に記載のブレンド。

【請求項10】 鉱物系充填剤が重合体に基づいて約5～50重量％添加されている、請求項8に記載のブレンド。

【請求項11】 充填剤がカーボンブラック以外のものである、請求項8に記載のブレンド。

【請求項12】 シリカが充填されている、請求項8に記載のブレンド。

【請求項13】 酸化防止剤が結合したアクリロニトリル／ブタジエン重合体が酸化防止剤を約1～約6重量％結合、含有している、請求項1に記載のブレンド。

【請求項14】 酸化防止剤が結合したアクリロニトリル／ブタジエン重合体が酸化防止剤を1.5～3重量％結合、含有している、請求項7に記載のブレンド。

【請求項15】 121～135℃で10日間安定化さ

れた熔融ブレンドを生じさせる、可融性を有する、請求項1に記載のブレンド。

【請求項16】 121～135℃で10日間安定化された熔融ブレンドを生じさせる、可融性を有する、請求項7に記載のブレンド。

【請求項17】 酸化防止剤が結合したポリアクリロニトリル／ブタジエンがアクリロニトリルを約28～約33重量％含有している、請求項7に記載のブレンド。

【請求項18】 酸化防止剤が結合して安定化されたポリアクリロニトリル／ブタジエンが、アクリロニトリル、ブタジエン、並びにフェノール系酸化防止剤単量体及びアミン系酸化防止剤単量体よりなる群から選ばれる単量体を重合して製造されたものである、請求項7に記載のブレンド。

【請求項19】 熔融ブレンドが向上した圧縮抵抗性を示す、請求項7に記載のブレンド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 125℃以上の温度で長時間優れた耐熱性を示す、ポリ塩化ビニルの改良されたブタジエン／アクリロニトリルブレンドが、超高分子量のポリ塩化ビニルとブレンドされた酸化防止剤が結合したブタジエン／アクリロニトリル重合体によって得ることができる。これらの酸化防止剤結合ブタジエン／アクリロニトリル共重合体は、高分子量ポリ塩化ビニル(PVC)により、PVCを熔融するのに十分な温度で可融化され(fluxed)、従来のNBR/PVCブレンドで得られるものよりも良好な耐老化性と、良好な圧縮永久ひずみを有するブレンドを与える。

【0002】

【従来の技術】 強靱な耐オゾン性及び耐摩耗性製品を必要とする耐油性及び耐燃料性用途には多年にわたって可融化されたニトリル/PVCブレンドが使用されてきた。それらブレンドは経費面で経済的に、容易に加工及び硬化され、かつ黒色はもちろん、明るく着色されたコンパウンドとして使用できる。残念ながら、それらは100℃以下での使用に限定される。

【0003】 従来のNBR/PVCコンパウンドは、ホース用ジャケット、ワイヤとケーブルのカバー、靴底及び発泡独立気泡スポンジ絶縁材と運動用パッドに使用されている。それらの使用は、100℃以下の温度では、適用の必要条件に依存してポリクロロプレン、塩素化ポリエチレン及びクロロスルホン化ポリエチレンと競合することが多い。

【0004】 ニトリル/PVCブレンドはそれらの競合対抗品よりも耐油性及び耐燃料性が良好であるが、耐圧縮永久ひずみ特性はPVCの熱可塑性のために競合品ほど良くはない。それらの耐熱性はクロロプレンと同等であるが、塩素化ポリエチレン及びクロロスルホン化ポリエチレンほどには良くはない。それらの使用温度限界が

本質的に100℃で、温度が100℃以下である場合の使用にそれらのブレンドの使用が限られているためである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は熱老化性能の良好なアクリロニトリル／ブタジエンポリ塩化ビニルブレンドを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

発明の概要

本発明者は、酸化防止剤が結合して安定化されたブタジエン／アクリロニトリル重合体、すなわち高い極限粘度のPVCを有するケミガム（CHEMIGUM）HRターポリマーを使用すると、耐熱性を100℃から135℃まで向上させることが可能であることを発見した。配合法、また加工能及び多角的な硬化能は従来のNBR／PVCブレンドと同じであるが、135℃での耐熱老化能は従来のニトリルゴム／PVC系ブレンドのそれを超えて改善される。それゆえ、これらの新しいブレンドは、現在使用されている新種の重合体に対しても、135℃の使用温度でさらに高い競争性を有する。

【0007】RCV7490、即ち、酸化防止剤結合ブタジエン／アクリロニトリル／高極限粘度ポリ塩化ビニルの70／30ブレンド、および市販のパラクリル（Paracril）OZO、即ちアクリロニトリル／ブタジエン／極限粘度1.5以下のポリ塩化ビニルのブレンドの、ブラック及びホワイト充填（black and white filled）コンパウンドとしての配合物性を後記の表に示す。RCV7490は十分なスクーチ安全性と共に速い硬化速度を示し、しかも物性は本来のものと同様である。

【0008】両ポリマーブレンドとも十分な静的耐オゾン性を示すが、RCV7490が動的耐オゾン性を明らかに示すのに対して、パラシルOZOはそれを示さず、昇温下、24時間後にパラシルOZOブレンドに亀裂が観察された。

【0009】ASTM No. 1オイルは両ブレンドとも脆化させる。RCV7490は、ASTM No. 3オイル、燃料Cで水による老化に関して、また燃料Cでエタノールによる老化に関して良好である。低温剛化は両ブレンドで同様であるが、衝撃脆化は100℃以下の温度ではパラシルOZOの方が僅かに良好であり、これはRCV7490よりもアクリロニトリル含量が僅かに低いことよると考えられる。

【0010】これらのブレンド間の実際の分離特性は121℃の耐熱老化性で示される。ブラック充填RCV7490コンパウンドは、121℃において15日間での伸度の70%を失い、一方パラシルOZOは脆化する。これらのブラック充填コンパウンドは、それらに特別の安定化用酸化防止剤を添加、含有させることがで

き、また可塑剤もそれらにある種の相乗作用性安定化特性を加える。ホワイト充填コンパウンドは添加安定化用成分を含有しなく、ここに両ブレンドに大きな相違が見られる。RCV7490は121℃における20日間の老化でその伸度の45%を失うのに対して、パラシルOZOは3日間で伸度を45%失ない、かつ10日間で脆化する。したがって、高い極限粘度のポリ塩化ビニル酸化防止剤が結合した重合体とのブレンドは昇温下でこのブレンドを著しく安定化し、しかして本発明はより高温での使用に有用である。

【0011】さらに、ホワイト充填RCV7490コンパウンドは135℃では7日間のエアオープン老化に耐え（伸度の損失55%）、150℃では1.5日間のエアオープン老化に耐えることができるが（伸度損失55%）、一方従来技術のパラシルOZOブレンドは脆化して著しい亀裂を生ずる。

【0012】後記表のデータからわかるように、酸化防止剤が結合して安定化されたポリアクリロニトリル／ブタジエン重合体は、従来技術の可融化ポリ塩化ビニルブレンド中のポリアクリロニトリル／ブタジエンブレンドとは相違する。酸化防止剤が結合して安定化されたポリアクリロニトリル／ブタジエンの溶融ポリ塩化ビニルブレンドは、ポリ塩化ビニルの極限粘度が1.4以下であるブレンドに対し、ポリ塩化ビニルが1.5以上、好ましくは1.7以上の極限粘度を有するとき、改良された耐圧縮永久ひずみ特性を有する。本発明の溶融ブレンドは、121℃における0～15日間での伸度の変化割合、およびブレンドの樹脂化傾向による硬度変化により示されるように、向上した耐熱老化性を提供する。選ばれた酸化防止剤並びに1.5以上の高極限粘度を有するポリ塩化ビニルは得られるブレンドの向上した耐圧縮永久ひずみ特性及び耐熱老化性に寄与する。

【0013】必要な硬化系はアクリロニトリル／ブタジエンゴムを硬化するものである。得られる硬化／溶融ブレンドは、ポリ塩化ビニルが少なくとも0.8～1.5、好ましくは1.6、そして1.7ほどの高い極限粘度を有するとき、満足な耐オゾン性を有する。これらの予め定められたポリ塩化ビニルは、商標名オキシ（Oxy）200PVC乃至オキシ400PVCで表わされる製品である。周知の結合酸化防止剤含有アクリロニトリルブタジエンゴムは、それらが、熱い燃料やオイルに曝されることに関して問題となる樹脂化による分解に対して著しく改良された抵抗性を提供するので、本発明に特に好ましいものである。

【0014】これらの結合酸化防止剤含有アクリロニトリル／ブタジエンゴムは、通常、少量のアクリロニトリル中にN-（4-アニリノフェニル）メタクリルアミドのような酸化防止剤が結合した単量体を溶解することによって製造され、この場合その溶液は、ジェームス W. ホーバス（James W. Horvath）の論

文「自動車に應用する結合酸化防止剤で安定化されたNBR (Bound Antioxidants Stabilized NBR in Automobile Applications)、19~62頁、Elastomerics、8月、1979年の表2に具体的に説明されている、アクリロニトリルとブタジエンの通例の重合混合物中にポンプで注入される。酸化防止剤が結合したアクリロニトリル/ブタジエン重合体の製造に有用なこれらの単量体の性質に関しては、カナダ (Canada)、トロント市 (Toronto) で1974年5月7~10日に開催された米国化学会 (American Chemistry Society)、ゴム分科会 (Rubber Division) の会合に提出された、R. H. クライン (R. H. Kline) による論文に更に記載されている。具体的に述べると、これらの単量体はフェノール系及びアミン系の重合性不飽和単量体からなる2つの群に属する。上記2件の文献を、これら単量体の開示のために本明細書中で引用、参照するものとする。それら単量体から製造される、結合酸化防止剤量が約1~6重量%の酸化防止剤結合アクリロニトリル/ブタジエンゴムが満足できるものであるが、1.5~3%が好ましい。

【0015】酸化防止剤が結合した単量体は高分子量PVCと共に使用されて、溶融したとき独特の性質を持つ結合酸化防止剤ポリマーブレンドを生成させる。

【0016】

【実施例】本発明の性質及びその利点を、添付した表に示される、次の例示のための模範実施例により更に明らかにし、かつ説明するが、ここで部は、全て格別の指示がない限り、重量によるものとする。

【0017】標準ASTM試験法を、別に指定した場合

を除いて、全試験を通じて使用した。ASTM D3182は試料の調製について、ASTM D2084は加硫特性について、ASTM D412は物性について、ASTM D295は圧縮永久ひずみについて、ASTM D471は液体老化について、そしてASTMD1243-66はポリ塩化ビニルの粘度測定についてそれぞれ使用した。オゾン試験はオレック・オゾン・チャンバー (Orec Ozone Chamber) 中で、オゾン濃度50pphmおよび38℃において行った。ベントループ (Bent Loop) 及び20%延伸試験を調べた。

【0018】ポリマーブレンドは、酸化防止剤が結合したアクリロニトリル/ブタジエンゴムとポリ塩化ビニル及び既知のPVC安定剤との高温混合によって調製した。ポリ塩化ビニルは西洋の化学会社によるもので、その極限粘度は1.5であるが、その測定は溶媒としてのシクロヘキサンと100mlの溶液にした水分を含まない重合体0.2±0.002gを使用してASTM法D1243-66に従って行ない、そして極限粘度はその方法の定則に従って算出した。重合体を次いで水冷バンバリー中で配合した。硬化剤はバンバリーでの2回目のパスのときに添加した。これらブレンドの混合に際しては、混合に関して特別の予備注意や方法は試みられなかった。

【0019】ポリ塩化ビニルと、酸化防止剤が結合したアクリロニトリル/ブタジエンターポリマーとのブレンドの最初のスクリーニングはブラック充填コンパウンドで行なった。後の実験ではホワイト充填法を使用した。これらの処方と関連データを次の表に示す。

【0020】

【表1】

表 1				
RCV7490と市販のNBR/PVC (バラクリル OZO) との比較				
BX9J	342403	32401	342303	342301
RCV7490, HR662/PVC	158.0		158.0	
バラクリルOZO		150.0		150.0
酸化亜鉛	4.0	4.0	5.0	5.0
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5
SRFブラック	50.0	50.0		
ハイシール(Hi-Sil)243LD			50.0	50.0
パラプレックス (Paraplex)G62	5.0	5.0	5.0	5.0
バルカノール(Vulranol)OT	10.0	10.0		
バンフレ(Vanfre)AP-2	2.0	2.0		
パラプレックスG-57			10.0	10.0
ルチルTiO ₂			1.0	1.0
AC-629 Aポリエチレン			1.0	1.0
カーボワックス(Carbowax)3350			1.0	1.0
HVA-2	2.0	2.0		
ウルトラノックス(Ultrinox)626			0.5	0.5
ウルトラノックス275			0.5	0.5
スパイダーブレンド(Spider Brand)・硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5
メチルツアズ(Methyl Tuads)	2.0	2.0	2.0	2.0
アルタックス(Altax)	1.0	1.0	1.0	1.0
	234.0	226.0	249.4	241.4

【0021】

【表2】

表1 (続き)				
RCV7490と市販のNBR/PVC(バラクリル 020)との比較				
本来の性質				
引張強さ, MPa(psi)	18.68 (2708)	16.94 (2456)	17.0 (2466)	17.41 (2525)
伸度	593	584	702	744
100%モジュラス	3.1 (443)	3.3 (482)	2.1 (306)	2.3 (338)
200%モジュラス	5.9 (856)	6.3 (908)	3.2 (464)	3.4 (496)
300%モジュラス	8.5 (1231)	8.7 (1261)	4.3 (618)	4.5 (657)
ショアA硬度	64	66	70	74
引張強さ, ダイ℃, kN/m	42.6	38.0	48.9	48.0
圧縮永久ひずみB, 22時間 @100℃	33.2	29.6	50.0	54.3
BX9J	342403	342401	342303	342301
静的耐オゾン性 20% 延伸, 50pphm, 40℃, 7日	合格	合格	合格	合格
静的耐オゾン性, ペントループ 50pphm, 40℃ 7日	合格	合格	合格	合格
動的耐オゾン性, 50pphm, 40℃, 7日	合格	24時間	合格	24時間
ASTM No1オイル, 70時間 @150℃				
引張強さ, MPa (psi), 変化率%	178	87	103	6
伸度	3	21	9	28
ショアA硬度	97	97	98	97
点変化(points change)	33	31	28	23
体積膨潤率%	-16.9	-10.4	-13.6	-7.0
ASTM No.3 オイル, 70時間 @150℃				
引張強さ, MPa(psi)	23.9	31.8	11.2	7.4
伸度	123	11	428	456
ショアA硬度	92	95	78	70
点変化	28	29	8	-4
体積膨潤率%	1.4	3.9	7.6	18.7

【0022】

【表3】

表1 (続き)				
RCV7490と市販のNBR/PVC (バラクリル 020) との比較				
ASTM 標準燃料℃, 70時間 @23℃				
引張強さ, MPa(psi), 変化率%	-65	-68	-63	-75
ショアA硬度	46	45	40	36
点変化	-18	-21	-30	-38
体積膨潤率%	43.2	55.0	41.5	59.6
ASTM 標準燃料℃+15%エタノール, 70時間@23℃				
引張強さ, MPa, 変化率%	-69	-71	-80	-80
ショアA硬度	42	42	34	30
点変化	-22	-24	-36	-44
体積膨潤率%	54.7	69.5	59.4	84.5
蒸留水, 70時間, @180°F				
引張強さ, MPa(psi) 変化率%	-3	-5	-14	-22
ショアA硬度	62	63	61	65
点変化	-2	-3	-9	-9
体積膨潤率%	6.3	9.1	11.2	16.2
BX9J	342403	342401	342303	342301
ソレノイド脆性, °C	37.9	-49.9	-17.5	-28.9

【0023】

表中に使用した成分とそれらの性質の一覧

RCV7490 70/30の、ケミガムHR662なる酸化防止剤結合アクリロニトリル/ブタジエン-PVC, グッドイヤー・ケミカル社 (The Goodyear Chemical Division) 製

バラシルOZO 酸化防止剤が結合していない70/30NBR/PVCブレンド、ユニロイヤル・ケミカル社 (Uniroyal Chemical Co.) 製

酸化亜鉛

ステアリン酸

ASTM N-762ブラック

ハイシール243LD 水和アモルファスシリカ

NVA-2 N, N'-m-フェニレンジアマレイミド

パラプレックスG-62 エポキシ大豆油

バルカノールOT エーテル-チオエーテル系可塑剤

パラプレックスG-57 ポリエステル系可塑剤

ルチルTiO₂ 二酸化チタン

AC-629A ポリエチレン、アライド・ケミカル社 (Allied Chemical) 製

カーボワックス3350 ポリエチレングリコール

バンフレAP-2 85Cm. p., R. T. バンダービルト社 (R. T. Vanderbilt) の特製になる加工助剤

ウルトラノックス626 ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト

ウルトラノックス276 オクタデシル3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート

スパイダーブランド・硫黄 酸化マグネシウム処理硫黄、スタウファー・ケミカル社 (Stauffer Chemical Co.) 製

メチルツアズ テトラメチルチウラムジスルフィド

アルタックス ベンゾチアジルジスルフィド

【0024】以上、ある特定の代表的な態様及び詳細を本発明を説明するという目的のために示したが、さまざまな変更及び修正を本発明の精神又は範囲から離れることなくなしうることは当業者には明白であろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 27/06	LEM		C08L 27/06	LEM

(71)出願人 590002976
1144 East Market Street,
Akron, Ohio 44316-
0001, U. S. A.